

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-257990

⑪ Int.Cl.

C 11 D 3/386
11/00

識別記号

庁内整理番号

7144-4H

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 洗剤用酵素顆粒の製造方法

⑮ 特 願 昭61-102912

⑯ 出 願 昭61(1986)5月2日

⑰ 発 明 者 松 本 忠 雄 大阪府泉南郡阪南町箱の浦2492-222
⑱ 発 明 者 谷 本 均 和歌山市西浜1450
⑲ 発 明 者 東 方 哲 治 和歌山市内原1019
⑳ 発 明 者 阿 部 国 広 和歌山市秋月140-9
㉑ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
㉒ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

洗剤用酵素顆粒の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 洗剤用酵素の粉末を、平均粒子径が0.2mmから1.2mmの範囲内の水溶性である粒子を核物質とし、融点或いは軟化点が35℃から70℃の水溶性有機バインダーを用いて、造粒物の平均粒子径が核物質の平均粒子径の1倍から2倍となるように攪拌転動造粒機によって造粒する事を特徴とする洗剤用酵素顆粒の製造方法。
2. 洗剤用酵素が、プロテアーゼ、エステラーゼ、カルボヒドラーゼから選ばれた一種あるいは混合物である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
3. 核物質が、塩化ナトリウム、塩化カリウム、芒硝、炭酸ソーダ、砂糖から選ばれた一種あるいは混合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造方法。

4. 有機バインダーがポリエチレングリコール、非イオン性界面活性剤から選ばれた一種あるいはそれらの混合物である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、製造時に酵素の失活が少なく、しかも、粒径分布が狭くて、その粒子径のコントロールが容易な、洗剤用酵素顆粒の製造方法に関する。

(従来技術とその問題点)

衣料用の粉末洗剤には、洗浄作用を高めるために、各種の酵素が配合される事が多い。これらの酵素は、本来的な酵素作用を洗浄工程中になすことが期待されているが、保存中に洗剤成分によって失活し易く、従来よりそのための対策がなされてきた。すなわち、その基本的手法は、酵素を造粒することによって洗剤との接触面積を出来るだけ小さくする事であり、同時に、

安定化剤の併用がなされてきた。

一方、洗剤製造時、あるいは使用時に、作業者や消費者が酵素との接触をできるだけ避ける目的でも、酵素の造粒は意味のあるものである。

従って、どちらの理由からでも、壊れ難くて粉塵の発生しない酵素顆粒が必要とされてきた。

この目的を達成するために、熔融したポリエチレングリコールや非イオン性界面活性剤といった物に酵素を分散させ、噴霧冷却して球状の顆粒を得る方法が公知である。しかしながら、融点の高い物に分散させると、噴霧冷却するまでの時間が長いために、酵素が熱で失活し、融点の低い物では、顆粒の表面がべたつくといった不具合が生じる。

これとは別に、繊維を混合して造粒物を作り、粒子が機械的な力を受けても壊れないようにする方法も又公知の技術である。この場合、繊維を含む混練り物を、例えば押し出し造粒すると、大幅に生産性が低下する。

又、バインダーとして、澱粉、カルボキシメ

造粒物の平均粒子径が核物質の平均粒子径の1倍から2倍となるように攪拌転動造粒機によって造粒する事を特徴とする洗剤用酵素顆粒の製造方法を提供するものである。

本発明の製造方法は核となる粒子の表面に、酵素をバインダーで付着させ、球状の粒子を形成させる点に特徴がある。しかもこの際、核粒子の凝集を起こさせないことが要点である。このようにして得られる顆粒は、一個の核粒子を中心にして、その表面に酵素がバインダーで固定された球状をしているので、微細な無機塩の粒子がバインダーで凝集した一般の造粒物に比較すると、粒径分布の狭い球状顆粒が得られる。しかも、造粒物の粒子径は核粒子の粒子径を選ぶことによって、容易にコントロールできる利点を有する。

以下に、本発明に用いられる成分、及び造粒方法について説明する。

酵 素

本発明に用いられる酵素は、本来的酵素作用

チルセルロース(CMC)等の水溶液を用いて湿式造粒し、強度の高い粒子を得ようとした場合には、乾燥工程で高温にさらされ、酵素の失活を引き起こす可能性が高い。

従って、酵素の造粒工程は、粒子径をある程度任意にコントロールでき、粒子径分布が狭く、しかも加熱時間を出来るだけ短くする技術の開発が望まれていた。これにより、造粒物の分級、回収工程の設備負担が小さくなるのみならず、回収品を再造粒する際の酵素の失活も無くなる事が期待される。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、顆粒化工程での酵素の失活が殆ど無く、しかも粒径分布の狭い酵素顆粒の製造方法を見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、洗剤用酵素の粉末を、平均粒子径が0.2mmから1.2mmの範囲内の水溶性である粒子を核物質とし、融点或いは軟化点が35℃から70℃の水溶性有機バインダーを用いて、

を洗浄工程中になす物であって、プロテアーゼ、エステラーゼ、カルボヒドラーゼから選ばれた一種あるいは混合物等が例示される。

プロテアーゼの具体例としては、ペプシン、トリプシン、キモトリプシン、コラーゲナーゼ、ケラチナーゼ、エラスターゼ、スプリシチン、ババイン、アミノペプチターゼ、カルボキシペプチターゼ等を挙げることができる。

エステラーゼの具体例としては、ガストリックリパーゼ、パンクレアチックリパーゼ、植物リパーゼ類、ホスホリパーゼ類、コリンエステラーゼ類、ホスホターゼ類等が挙げられる。

カルボヒドラーゼとしては、セルラーゼ、マルターゼ、サッカラーゼ、アミラーゼ、ベクチナーゼ、 α -及び β -グリコシダーゼ等が挙げられる。

洗剤用としては、培養によって得られる微生物の生産する酵素が價格的に好都合である。本発明では、培養、分離後、乾燥した粉末状の物を用いる。その平均粒子径は核物質の平均粒子

径の20%以下が望ま。粉末化に際して塩化カルシウム等の酵素安定化剤及び芒硝、塩化ナトリウムなどの粉末化助剤を配合してもよい。

造粒の核物質

造粒の核物質は、次の要件を満たす物から選ばれる。

- (1) 水溶性であること。すなわち本発明品は洗剤配合用酵素顆粒なので、水に溶けることが必要である。
- (2) 酵素活性を阻害しない、あるいは酵素の安定性を損なわない事。
- (3) 平均粒子径が0.2mmから1.2mmの物。ここでいう粒子径は、原則として一次粒子についての値を指すが、予め造粒された物で、事実上一次粒子とみなし得るものについてはこの限りでは無い。本発明では、目的とする最終の顆粒の平均粒子径の約50%から100%の平均粒子径の核物質を用いる。粒径分布は狭いほど望ましく、特に平均粒子径の2倍以上の大きさの粗粒は除いておく事が良好な結果を

その他の成分

本発明においては、酵素とバインダーの外に、主に顆粒の白度を向上させるために平均粒子径が10 μ m以下の酸化チタン、タルク、シリカ、クレー等を用いることができる。酵素の安定化を図るために、各種のカルシウム塩、マグネシウム塩等の無機塩、あるいは界面活性剤、糖、カルボキシメチルセルロース等の有機物を用いることも可能である。更に、合成ヘクトライトやセピオライトを配合して、培養に由来する有臭成分を吸着させることもできる。また、色素や染料を配合して、酵素顆粒に着色することも任意である。

これらの成分は、酵素粉末の製造工程で予め添加しても、あるいは本発明の造粒工程で添加しても差し支えない。

洗剤用酵素、核物質、バインダーの配合割合は核物質100重量部に対して酵素粉末9～100重量部、バインダー9～60重量部であり、且つ酵素粉末とバインダーの重量比が酵素粉末1に

もたらず。

- (4) その外に、融点、あるいは軟化点が80度以上で、吸湿性が少なく、機械的強度が高く、粘着性が少ない事も必要である。

以上の要件を満たすものは、用いる酵素の種類によって異なるが、一般的に用いることのできる核物質の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、芒硝、炭酸ソーダ、砂糖等を挙げるができる。

バインダー

本発明の特徴の一つは、後に造粒方法のところで述べる様に、攪拌転動による乾式造粒にある。従って、バインダーとしては融点あるいは軟化点が35℃から70℃の物質から選ばれる。具体例としてはポリエチレングリコール、或いはポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン・アルキルエーテル等の非イオン性界面活性剤を挙げることができ、それらの一種あるいは混合物を用いることができる。

対してバインダー0.2～2の範囲が好ましい。

造粒方法

本発明では、攪拌転動造粒機を用いて、乾式造粒することが特徴である。攪拌転動造粒機の具体例としては、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機）、ハイスピードミキサー（深江工業）、バーチカルグラニューレーター（富士産業）等を挙げるができる。これらの共通点は、豎形の混合槽内部に攪拌羽根を取付けた垂直な攪拌軸を持つことである。水平の攪拌軸を有する横型の造粒機であるレディゲ・ミキサー（レディゲ社、西独）もまた同様に用いることができる。

この槽内に、核粒子、バインダー、酵素粉末、及び必要に応じてその他の成分を投入し、該造粒機のジャケットに温水等の加熱媒体を流しながら、穏やかに攪拌混合する。この時点で激しく混合すると、核粒子の破壊が起きるために注意を要する。やがて、槽内の原料の温度が、バインダーの融点乃至軟化点を越えると、核粒子

を中心にして造粒が始まり、攪拌羽根の表面で転動作用を受け、球状の粒子が形成される。更に攪拌を続けると、粒子同士の凝集による粗大な固まりが生成することがある上に、酵素の受ける熱的作用も大きくなるので好ましくないが、最適な造粒の終点を検出することは、一般に造粒が始まると攪拌に要する動力（例えば電流値）が大きくなることを利用して、目的とする造粒物の組成、及び使用する攪拌転動造粒機で予め試行しておくことにより容易に行える。

本発明による製造方法によって得られた酵素顆粒は、必要に応じてポリエチレングリコールや非イオン性界面活性剤によってコーティングすることもできる。また、この時に、前記のその他の成分の項で述べた物を併用することは差し支えない。

〔実施例〕

以下に、本発明の実施例を述べ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

酵素粉末35%、核物質45%、バインダー15%、酸化チタン5%。

<造粒操作>

ハイスピードミキサー（深江工業機、FS-10型）に上記原料（合計6kg）を全て投入し、ジャケットに85℃の温水を流しながら、攪拌翼先端速度を5m/秒で混合攪拌した。内容物の温度が65℃迄上昇した時、ミキサーから排出し、直ちに流動層に移して30℃迄冷却した。

<造粒品の物性>

得られた酵素顆粒の平均粒子径は810 μ mで、1410 μ m以上の粒子径の物は3.6%、350 μ m以下の物は1.8%であった。この事から、本発明は大変狭い粒子径分布の造粒物を容易に得られることがわかる。

原料の酵素粉末、及び造粒物の酵素活性をジエトロサリチル酸法で測定し、造粒工程での活性維持率を求めたところ、100%、すなわち全く失活していなかった。

実施例2

尚、以下の実施例は、%は全て重量%である。

実施例1

<原料>

酵素粉末

微生物寄託番号が微工研菌寄第1138号のバチルス（Bacillus）属に属する菌より培養採取されたアルカリセルラーゼの水溶液に塩化カルシウムと芒硝を添加して、並流式噴霧乾燥機で乾燥して得た平均粒子径50 μ mの粉末を用いた。塩化カルシウムと芒硝の量は、乾燥品に対して夫々0.5%と48%である。

核物質

平均粒子径が610 μ mで、500 μ m以下の粒子が11%、700 μ m以上の粒子が9%の塩化ナトリウムを用いた。

バインダー

ポリエチレングリコール6000P（日本油脂機）を用いた。

<配合>

<原料>及び<配合>は実施例1と同じ。

<造粒操作>

ヘンシェルミキサー（三井三池化工機機、FM-20B型）に上記原料（合計8kg）を全て投入し、ジャケットに85℃の温水を流しながら、攪拌翼先端速度を13m/秒で混合攪拌した。内容物の温度が67℃迄上昇した時、ミキサーから排出し、直ちに流動層に移して30℃迄冷却した。

<造粒品の物性>

得られた酵素顆粒の平均粒子径は750 μ mで、1410 μ m以上の粒子径の物は2.0%、360 μ m以下の物は3.4%であった。本実施例からも、本発明は微粉末、及び粗大粒子の生成が少ない事がわかる。

本実施例においても、造粒工程での活性維持率を求めたところ100%であり、酵素に対する条件が問題無いことが確認された。

実施例3

<原料>

酵素粉末及びバインダーは実施例1と同じ物

を用いた。

核物質

平均粒子径が250 μ mで、125 μ m以下の粒子が23%、350 μ m以上の粒子が8%の芒硝を用いた。

<配合>

酵素粉末35%、核物質42%、バインダー18%、酸化チタン5%。

<造粒操作>

実施例1と同様の機器、条件で造粒し、冷却して酵素顆粒を得た。

<造粒品の物性>

得られた酵素顆粒の平均粒子径は340 μ mで、710 μ m以上の粒子径の物は7.4%、177 μ m以下の物は0.9%であった。

この例からも本発明は大変狭い粒子径分布の造粒物が容易に得られることがわかる。

造粒工程での活性維持率を求めたところ、本実施例でも100%であった。

比較例1

分の1の粒子径以下の分率は5%以下であったのに対し、本比較例では、この量が14.7%もあり、粒子径分布が広く、分級と回収操作に対する設備の負担が本発明よりも大きくなる事は避けられない事が明らかである。

造粒工程での活性維持率を求めたところ、1回目サンプルが96%、2回目サンプルが89%で、この面でも本発明よりも劣ることは明らかである。

比較例2

<原料>

酵素粉末は実施例1と同じ物を使用し、バインダーはエーテル化度0.7、純度95%のカルボキシメチルセルロースを用いた。その外に、芒硝を用いた。

<配合>

酵素粉末35%、バインダー0.5%、酸化チタン5%、芒硝59.5%。

<造粒操作>

バインダーを除く原料を混合し、バインダー

<原料>

酵素粉末は実施例1と同じ物を使用し、バインダーはポリエチレングリコール#4000(日本油脂㈱)を用いた。

<配合>

酵素粉末30%、バインダー65%、酸化チタン5%。

<造粒操作>

原料の合計20kgを85℃で熔融、混合した物を、口径1.6mmの加圧ノズルから、50kg/cm²の圧力で噴霧冷却し球状の酵素顆粒を得た。これを1回目サンプルとする。

この顆粒を分級して得た125 μ m以下の微粉末2.5kgを、再度熔融して、1回目と同様に噴霧冷却した。これを2回目サンプルとする。

<造粒品の物性>

1回目サンプルの平均粒子径は220 μ mで、500 μ m以上の粒子径の物は0.3%、125 μ m以下の物は14.7%であった。

前記実施例では、造粒物の平均粒子径の約2

の4%水溶液を加えて混合する。全量は3kgである。これを押し出し造粒機(不二パウダル㈱、EXD CS-100)で直径0.9mmの円柱状に造粒し、更にマルメライザー(不二パウダル㈱、MJ-400)で整形した後、流動層で、85℃の温風で水分が3%以下となるまで乾燥した。

<造粒品の物性>

得られた酵素顆粒の平均粒子径は920 μ mで、1410 μ m以上の粒子径の物は0.8%、500 μ m以下の物は2.7%であった。この例では、本発明と同等以上の大変狭い粒子径分布の造粒物が得られる。

しかしながら、造粒工程での活性維持率を求めたところ、97%であった。この原因は乾燥における熱により起こったと考えられる。

出願人代理人 古 谷 馨

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.